

## ADSORBENT FOR SULFUR COMPOUND

Patent number: JP8173795  
Publication date: 1996-07-09  
Inventor: NAKATSUJI TADAO; YOSHIDA KIMHIKO  
Applicant: SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO  
Classification:  
- International: B01J20/08; B01D53/48; C01G45/02  
- European:  
Application number: JP19940340845 19941222  
Priority number(s): JP19940340845 19941222

## Abstract of JP8173795

**PURPOSE:** To make an odorizer efficiently adsorbed by a method wherein an adsorbent for removing a sulfur compound-based odorizer contained in city gas, propane gas, etc., is principally composed of manganese oxide in which a specific surface area, a diffraction angle of maximum intensity of X-ray are specified respectively.

**CONSTITUTION:** In an adsorbent for efficiently adsorbing a sulfur compound contained in city gas, propane gas, etc., particularly methyl disulfide, sulfur compound-based malodor generated in a toilet or refrigerator, principal component of the adsorbent is manganese oxide which has a specific surface area of  $50\text{m}^2/\text{g}$  or more and has diffraction angle ( $2\theta$ ) of  $37\pm 1$  deg.  $\sim 37.1$  deg., which diffraction angle exhibiting maximum intensity of X-ray, or principal component is the manganese oxide to which  $\text{PdCl}_3$  is added. Such manganese oxide is prepared by firing a precursor of manganese oxide such as manganese hydroxide, manganese carbonate, manganese acetate, while firing conditions such as atmosphere, temperature, time are being controlled, and, when required, by performing oxidizing treatment.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-173795

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/06		C		
B 0 1 D 53/48				
C 0 1 G 45/02				

B 0 1 D 53/ 54 1 2 1 D

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-340945

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 伴辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉田 公彦

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硫黄化合物吸着剤

(57) 【要約】

【構成】比表面積 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、X線の最大強度を示す回折角度 $(2\theta)$ が $37\pm 1^\circ$ である酸化マンガンあるいはこれにさらにPdCl<sub>3</sub>を含有する酸化マンガンを主成分とする硫黄化合物吸着剤。

【効果】燃料の中に含まれる硫黄化合物系付着剤を効率良く吸着することができるとともに、空気中の悪臭物質である硫黄化合物を効率良く吸着することができる。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平8-173795

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でX線の最大強度の回折角度（ $2\theta$ ）が $37\pm 1^\circ$ である酸化マンガンを主成分とする吸着剤。

【請求項2】比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でX線の最大強度の回折角度（ $2\theta$ ）が $37\pm 1^\circ$ である酸化マンガおよび $\text{PdCl}_2$ を主成分とする吸着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、都市ガス、プロパンガスなどに含まれる硫黄化合物系付臭剤が、都市ガスなどの炭化水素を燃料電池の反応用原料あるいはスプレーなどの高圧剤として用いる場合において反応に有害あるいは人体に対して毒性あるいは不快となるためそれらの目的に供する前に炭化水素ガスから付臭剤を除去することができる硫黄化合物吸着剤に関するものである。またトイレ、冷蔵庫内に発生する硫黄化合物系悪臭を除去することができる吸着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】悪臭である硫黄化合物は、従来主として活性炭により吸着されてきた。しかし都市ガス、プロパンガスの主成分である炭化水素が活性炭の細孔を占めるため硫黄化合物が活性炭に吸着されないという問題があった。また活性炭以外の吸着剤として $\text{MnO}_2$ 、Cu-ゼオライトなどが市販されているが、これらのものは、メルカプタン系を吸着するものの二硫化メチルを殆ど吸着しないという問題点がみられた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる問題を解決するためになされたものであって、炭化水素、メルカプタン系硫黄化合物及び二硫化メチル系硫黄化合物を効果的に吸着除去するための吸着剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、都市ガス、プロパンガスなどに含まれる硫黄化合物とりわけ二硫化メチルを高効率に吸着することができる吸着剤である。またトイレ、冷蔵庫内に発生する硫黄化合物系悪臭を高効率に吸着することができる吸着剤である。本発明にかかる吸着剤が対象とする硫黄化合物は、炭化水素、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなどのメルカプタン類、二硫化メチル、三硫化メチルなどの硫化メチル類である。本吸着剤が、炭化水素類をバランスガスとする系においても有効に機能する理由については詳らかではないが、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でX線の最大強度の回折角度（ $2\theta$ ）が $37\pm 1^\circ$ である酸化マンガが有する酸素欠陥が下大きく関わっていると考えられる。また上述した酸化マンガに塩化パラジウムを担持することによって炭化水素類をバランスガスとする系において硫化メチル類の吸着能が大幅に向上する。本発明

2

にかかる酸化マンガを得る方法として、焼成することによって酸化マンガ前駆体例えば水酸化マンガ、炭酸マンガ、酢酸マンガなどを、通常雰囲気、温度、時間などの焼成条件をコントロールし、必要に応じて酸化処理をすることによって得ることができる。例えば、 $\text{MnCO}_3$ を焼成温度が $250^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ において焼成し酸処理し、所望の酸化マンガを得ることができる。またその他の方法として、硝酸マンガと過マンガ酸カリを反応させて水洗乾燥させることにより比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上でX線の最大回折角度（ $2\theta$ ）が $37\pm 1^\circ$ である酸化マンガを得ることができる。酸化マンガへの $\text{PdCl}_2$ の担持は、例えば得られた酸化マンガをハニカム状、球状等の種々の形状に成形したものを、塩化パラジウムを溶解させた水溶液中に浸漬し、過剰水溶液を除去した後乾燥することによって行うことができる。その時酸化マンガへの塩化パラジウムの担持率は、 $0.1\sim 5\text{ wt}\%$ が好ましい。 $0.1\text{ wt}\%$ 以下では塩化パラジウムの添加による効果が小さく、 $5\text{ wt}\%$ 以上では酸化マンガの細孔が閉塞するために効果が低下する。本発明による吸着剤は従来知られている成形方法によってハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形に際し、成形助剤、成形補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。またあらかじめ成形された基材上にウォッシュコート法等によって被覆担持させることもできる。さらに従来知られているその他の吸着剤の調製方法によることもできる。

【0005】

【実施例】以下具体的に実施例により説明する。

【実施例1】

和光純薬製特級炭酸マンガを空气中で $350^\circ\text{C}$ にて5時間焼成した。得られた焼成物 $200\text{ g}$ を $1/10\text{ N}$ の硝酸水溶液 $1\text{ l}$ に投入し、30分間攪拌し酸処理を行った。その後、逆浸透・イオン交換水にて水洗を行った。このとき比表面積は $147\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0006】実施例2

実施例1において炭酸マンガの焼成温度を $300^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様の方法にて酸化マンガを得た。このとき比表面積は $185\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0007】実施例3

実施例1において炭酸マンガの焼成温度を $400^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様の方法にて酸化マンガを得た。このとき比表面積は $110\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0008】実施例4

実施例1において炭酸マンガの焼成温度を $450^\circ\text{C}$ とした以外は実施例1と同様の方法にて酸化マンガを得た。このとき比表面積は $84\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0009】実施例5

和光純薬製特級硝酸マンガ $121.8\text{ g}$ を $20\text{ ml}$ のイオン交換水に溶解した硝酸マンガ水溶液を和光純薬

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平8-173795

製得したマンガン酸カリ40gを200mlのイオン交換水に溶解した過マンガン酸ソーダ水溶液に攪拌下で滴下し、約30分にて反応を終えその後、濾過、イオン交換水にて水洗を行い61gの乾燥物を得た。このとき比表面積は204m<sup>2</sup>/gであった。

【0010】吸着剤の調製

実施例1、2で得られた粉体50gと日産化学製シリカゲル（商品名スノーテックス D）30gと水を加えて顆粒状に成形し、20メッシュアンダー-30メッシュオーバーとした。

【0011】実施例6

実施例5によって得られた粉体を20メッシュアンダー、30メッシュオーバーとした顆粒品を塩化パラジウム水溶液（Pdとして30g/l）に浸漬し過剰水溶液を\*

\*除去した後、80℃にて一夜乾燥した。このときPdの担持率は1.32%であった。

【0012】実施例7

実施例6において塩化パラジウム水溶液の濃度を3g/lとした以外実施例6と同様にした。このときPdの担持率は0.10%であった。

【0013】比較例

実施例1において、焼成温度を550℃とした以外同様の方法にて酸処理物を得た。このときMnO<sub>2</sub>のXは0.00であり比表面積は48m<sup>2</sup>/gであった。

【0014】吸着評価試験

実施例によって得た吸着剤（実施例1～実施例7及び比較例）を用いて下記の試験条件にて、硫黄化合物の吸着率（%）の時間的変化を求めた。

#### 試験条件1

##### ①ガス組成

イソブチルメチルカブタン 3ppm  
二酸化メチル 3ppm  
プロパン バランス

##### ②温度

20℃

##### ③SV

30,000Hr<sup>-1</sup>

#### 試験条件2

##### ①ガス組成

H<sub>2</sub>S 5ppm  
メチルメルカブタン 5ppm  
空気 バランス

##### ②湿度

60%

##### ③温度

20℃

##### ④SV

100,000Hr<sup>-1</sup>

※30%【表1】

結果を

#### 試験条件1

	二酸化メチルの吸着率（%）					
	0hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr
実施例1	99.9	99.9	99.7	97.5	92.8	85.2
実施例2	99.9	99.9	98.8	98.3	94.2	91.5
実施例3	99.9	99.9	99.2	95.1	89.3	81.3
実施例4	99.9	99.8	98.9	92.9	84.8	77.8
実施例5	99.9	99.8	99.9	98.4	95.7	93.0
実施例6	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7	97.4
実施例7	99.9	99.9	99.9	99.8	98.2	95.8
比較例	99.9	91.5	82.8	77.8	53.7	49.6

【表2】

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平8-173795

5

5

試験条件 2

	メチルメルカプタンの吸着率 (%) H <sub>2</sub> S の吸着率 (%)					
	0hr	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr
実施例 1	93.6	90.3	88.8	86.3	83.7	80.8
	96.8	95.1	95.5	94.7	94.0	93.6
実施例 5	95.8	94.8	94.1	94.1	93.5	92.7
	97.5	97.8	97.8	98.4	98.3	98.4
比較例	85.1	84.4	82.2	78.8	72.4	66.9
	83.5	83.5	81.8	88.8	85.2	77.8

に示す。

【0015】

【表1】

【0016】

【表2】

【0017】

【発明の効果】以上のように、本発明の吸着剤は、硫黄化合物の吸着能力において優れた結果を発揮する。

BEST AVAILABLE COPY